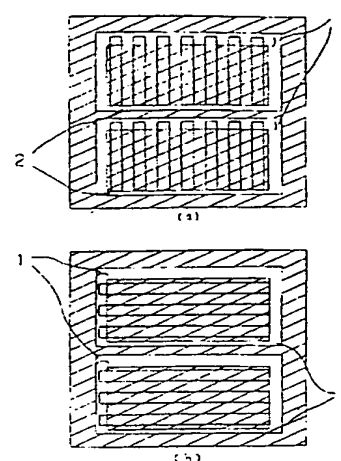


**(54) PRODUCTION OF LIQUID CRYSTAL DEVICE**

(11) 4-284419 (A) (43) 9.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-48478 (22) 13.3.1991  
 (71) SEIKO INSTR INC (72) TAKAYOSHI HANAMI  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. G02F1/1337

**PURPOSE:** To produce the liquid crystal device at a good yield by decreasing the area of glass substrate surfaces to be directly rubbed, thereby suppressing the quantity of the static electricity to be generated, eliminating the attraction of dust to the substrates by electrostatic charge and lowering the generation rate of defects, such as unequal gaps and shorting between the upper and lower substrates by the dust.

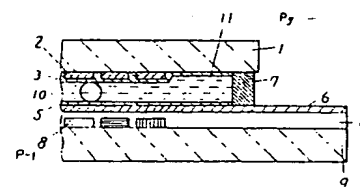
**CONSTITUTION:** Oriented films are applied over the entire surface on the substrates exclusive of wiring lead parts 1 and sealing parts 2 and the substrate surfaces cured by baking are subjected to a rubbing treatment in the orientation treatment stage for the liquid crystal device constituted by crimping a liquid crystal with a pair of the substrates provided with transparent electrodes and the oriented films.

**(54) COLOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT AND PRODUCTION THEREOF**

(11) 4-284420 (A) (43) 9.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-49526 (22) 14.3.1991  
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) SATORU SHINSENJI(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. G02F1/1337

**PURPOSE:** To allow rapid and complete packing of a liquid crystal between substrates enclosed with a sealing material by covering all the surfaces of the substrates in contact with a liquid crystal layer with oriented films.

**CONSTITUTION:** The liquid crystal layer 11 enclosed with the sealing material 7 is crimped between a pair of substrate 1, 9 provided with transparent electrodes 2, 6 and the oriented films 3, 5. A color filter layer 8 is provided on the inside surface of the one substrate 9. The oriented films 3, 5 controlling the orientation of the liquid crystal are so formed as to completely cover the inside surfaces of the substrates 1, 9 in contact with the liquid crystal layer 11. The liquid crystal has the better wettability with the oriented films 3, 5 than with glass or transparent thin films 4 on color filters. Then, the liquid crystal is rapidly packed into the display element and the generation of vacuum bubbles by repelling is prevented. The moisture, etc., adsorbed on the surfaces of the oriented films 3, 5 are preferably removed by executing a heat treatment prior to the liquid crystal injection to form the surface condition allowing the easy injection of the liquid crystal.



4: transparent thin film

**(54) LIQUID CRYSTAL ORIENTATION METHOD BY DIAGONAL LIGHT**

(11) 4-284421 (A) (43) 9.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-72065 (22) 13.3.1991  
 (71) AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL (72) YUJI KAWANISHI(3)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. G02F1/1337, G02F1/13, G03C1/725, G03C5/56

**PURPOSE:** To allow the impartation of prescribed homogeneous orientation to a liquid crystal layer by diagonally irradiating this layer with reaction light and to allow the application of the fresh homogeneous orientation thereto by reirradiating the layer with the reaction light entering in different optical paths.

**CONSTITUTION:** The liquid crystal material formed by successively laminating a photochromic compd. layer and a liquid crystal layer on a transparent substrate is irradiated diagonally with the reaction light from the transparent substrate side, by which the homogeneous orientation in a prescribed direction is obt'd.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-284421

(43) 公開日 平成4年(1992)10月9日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F	1/1337	8806-2K		
	1/13	1 0 2	8806-2K	
G 0 3 C	1/725	5 0 3	8910-2H	
	5/56	5 1 1	8910-2H	

審査請求 有 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-72065	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月13日	(72) 発明者	川西 祐司 茨城県つくば市吾妻2丁目805棟1004号
		(72) 発明者	玉置 敬 茨城県北相馬郡守谷町みずき野1-11-9
		(72) 発明者	関 隆広 茨城県つくば市吾妻2丁目805棟605号
		(72) 発明者	市村 国宏 茨城県つくば市松代5丁目630棟2号
		(74) 指定代理人	工業技術院繊維高分子材料研究所長

(54) 【発明の名称】 斜め光による液晶配向法

(57) 【要約】

【構成】透明基板上にホトクロミック化合物層及び液晶層を順次積層して成る液晶材料に、透明基板側から反応光を斜めに照射することによって、所定方向へのホモジニアス配向を得る斜め光による液晶配向法。

【効果】反応光を斜めに照射することにより、液晶層に所定のホモジニアス配向を与えることができ、また、異なる光路で入射する反応光を再照射することにより、新たなホモジニアス配向軸を与えることもできる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上にホトクロミック化合物層及び液晶層を順次積層して成る液晶材料に、該透明基板側から反応光を斜めに照射することにより、所定方向へのホモジニアス配向を得ることを特徴とする斜め光による液晶配向法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光の入射光路に応じて選択的なホトクロミック反応を行なう分子層の働きにより、これと接する液晶層をホモジニアス配向しうる新規な液晶配向法に関するものである。さらに詳しくいえば本発明は、波長の異なる2つの光に応じて可逆的に構造変化するホトクロミック化合物層を設けた透明基板に、反応光を該基板の垂線より傾けて照射して選択的なホトクロミズムを行なうことで該ホトクロミック化合物層表面に異方性をもたらし、これと接する液晶層に所定のホモジニアス配向を与える方法であり、加えて、異なる光路で入射する反応光を再照射することにより、新たなホモジニアス配向軸を与えることもできる、液晶材料への斜め光照射による液晶配向法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶は柔軟な構造をもつ流体であるが、材料化にあたって所定の配向を与えることが必要である。このため、通常2枚の基板間に液晶層を充てんしたサンドイッチ構造体とし、基板表面の拘束力により配向を誘起する手段がとられる。例えばホモジニアス配向を与えるための表面として、一定方向に微細な溝をきざんだガラス表面、延伸した高分子膜、ラングミュア・プロジェット法により累積した高分子膜、真空蒸着法・化学気相成長法などによる蒸着膜、配向した液晶との界面で重縮合した高分子膜などが挙げられる。しかしながら、このような手法においては、それにより誘起される液晶のホモジニアス配向軸は液晶セル作製時に決定され、恒久的かつ、その材料固有のものとなるため、電場印加、熱などにより表面による拘束力を強弱できるが、ホモジニアス配向軸を変えることはできない上、配向軸の異なる微細なドメインを1つの材料中に作り出すことは困難である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、光を用いることによって高い制御性で、液晶材料における任意の位置や任意の面積に対して所定の配向を与えるための方法を提供することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】 本発明者は、光により液晶材料に所定の配向を与える方法を開発するために鋭意研究を重ねた結果、光の入射方向に対し固有の角度で配向する性質を持つホトクロミック化合物層と液晶層とをこの順序に積層した液晶材料では、反応光を基板の垂

線から傾けて照射することにより、ホトクロミック化合物層中の異方的な配向が誘起されること、これに伴ってホトクロミック化合物層上に積層した液晶層がホモジニアス配向すること、入射光光路を基板に対して回転することにより液晶層のホモジニアス配向軸も回転できること、液晶層の厚みが基板表面層の1万倍以上の分子の重なりであっても配向が迅速に伝達されること、光照射を止めても液晶のホモジニアス配向は長期間にわたって保持されることを見だし、この知見に基いて本発明をなすに至った。すなわち、本発明は、透明基板上にホトクロミック化合物層及び液晶層を順次積層して成る液晶材料に、該透明基板側から反応光を斜めに照射することにより、所定方向へのホモジニアス配向を得ることを特徴とする斜め光による液晶配向法を提供するものである。本発明で用いられる液晶材料は、透明基板上にホトクロミック化合物層及び液晶層を順次積層した構造を有するものであるが、通常該液晶層の上にさらに基板を設けたサンドイッチ型として使用される。この基板は透明のものであってもよいし、銅、鉄、アルミニウム、白金などの金属のシート又はこれらの金属で被覆したシートなどの非透明基板であってもよい。これらの基板は通常0.01～1mmの厚みの表面平滑なシートとして用いられる。一方、透明基板としては、通常のシリカガラス、硬質ガラス、石英、各種プラスチックなどのシートあるいはその表面に、酸化ケイ素、酸化スズ、酸化インジウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化クロム、酸化亜鉛などの金属酸化物や窒化ケイ素、炭化ケイ素などの被覆を有するものが用いられる。本発明においては、透明基板上に反応光の光路に対して異方的に配向する性質を持つホトクロミック化合物から成る層が設けられていることが必要である。該ホトクロミック化合物とは、光の作用で構造変化を生じ、その光に対する挙動例えば色調を変化する化合物であって、これまで炭素-炭素間、炭素-窒素間、窒素-窒素間の不飽和二重結合の光幾何異性化反応、原子価光異性化反応、ヘテロリテックな光開閉環反応、光閉環反応、光互変異性化反応などを利用した多種多様の化合物が知られている〔例えばウィリー・インターサイエンス社発行、ジー、エイチ、ブラウン編、「ホトクロミズム」(1971年)参照〕。このような化合物のうち、光幾何異性化に基づくホトクロミック化合物の例としては、アゾベンゼン、インジゴ、アシルインジゴ、チオインジゴ、セレノインジゴ、ペリナフトインジゴ、ヘミインジゴ、ヘミチオインジゴ、アソメチンなどを、ヘテロリテックな光開閉環反応に基づくホトクロミック化合物の例としては、インドリノスピロベンゾピラン、インドリノスピロナフトオキサジン、ベンゾチアゾリノスピロベンゾピラン、インドリノスピロベンゾチオピラン、スピロインドリジンなどを、光閉環反応に基づくホトクロミック化合物の例としては、スチルベン、フルギドなどを、また光互変異性化反応に基づくホ

トクロミック化合物の例としては、サリチリデンアニル、*o*-ヒドロシアゾベンゼン、*o*-ニトロベンジルなどをそれぞれ基本骨格とする化合物を挙げることができる。これらのホトクロミック化合物の薄膜を基板上に設けるには、液晶の垂直配向に通常用いられている方法、例えば基板を表面活性基を有するホトクロミック化合物により処理する方法、少なくとも1個のハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されたシリル基を持つホトクロミック化合物で処理する方法、基板表面をアミノ基を持つシリル化剤で処理したのち、カルボキシル基あるいはビニル基を持つホトクロミック化合物を結合する方法、あるいはホトクロミック残基を有する高分子化合物を塗布又は吸着する方法などによって行なうことができる〔ジェイ・コグナー(J. Cognard)著、「モレキュラー・クリスタルズ・アンド・リキッド・クリスタルズ(Molecular Crystals and Liquid Crystals)」、サブルメント1(1982年)、及び松本正一、角田一良著「液晶の最新技術」(1983年)参照〕。前記の表面活性基を持つホトクロミック化合物の表面活性基の例としては、カルボン酸残基、マロン酸残基、アルキルアルミニウム塩残基、アルキルピリジニウム塩残基、アルキルキノリニウム塩残基、カルボキシラトクロミウム錯体残基、エステル残基、ニトリル残基、尿素残基、アミン残基、アルコール残基、フェノール残基、ペタイン残基などを挙げることができる。このような表面活性基をもつホトクロミック化合物の薄膜を基板上に設けるには、これを直接塗布するか、あるいは、これを液晶物質に溶解して使用すればよい。後者の場合、表面活性基を持つホトクロミック化合物の添加量は、液晶の重量に基づき、通常0.01~5.0重量%の範囲で選ばれる。前記した少なくとも1個のハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されたシリル基を持つホトクロミック化合物としては、例えばトリエトキシシリルアゾベンゼン、モノクロロジエトキシシリルアゾベンゼン、トリクロロシリルアゾベンゼン、トリエトキシシリルインジゴ、トリエトキシシリルインドリノスピロベンゾピランなどが挙げられる。これらの化合物による処理は、通常0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%の範囲の濃度の溶液として基板表面に塗布するか、あるいはこの溶液中に基板を浸せきすることによって行われる。この際の溶媒としては、酢酸、トルエン、アセトン、ジメチルホルムアミドなどが好適である。また、処理時間としては、1秒ないし1時間、通常は30秒ないし10分間を要する。次に、基板表面をアミノ基をもつシリル化剤で処理したのち、カルボキシル基あるいはビニル基を持つホトクロミック化合物で処理する場合に用いるシリル化剤としては、例えばアミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルジエトキシシラン、アミノブチルメチルジエトキシシラン、アミノブチルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらのシリル化剤による処理は、これを通常0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%の範囲の濃度の溶液として基板表面に塗布するか、あるいはこの溶液中に基板を浸せきすることによって行われる。この際の溶媒としては、水、エタノール、酢酸、トルエン、アセトン、ジメチルホルムアミドなどが好適である。また、処理時間としては、通常数秒ないし数十分の範囲内である。このシリル化剤により処理したのち、シリル化剤のアミノ基に対し、カルボキシル基をもつホトクロミック化合物を常法に従って反応しアミド結合を形成させる。また、シリル化剤のアミノ基に対し、ビニル基をもつホトクロミック化合物をマイケル付加することもできる。ビニル基をもつホトクロミック化合物をマイケル付加するには、0.1~10重量%程度の溶液として基板上に塗布し、数分ないし数時間程度加熱するか、あるいはこの溶液中に基板を浸せきし数分ないし数時間程度加熱することにより行われる。基板表面上の化学物質は、単分子層を形成させるだけで十分にその機能を発揮しうが、所望ならば2分子層又はそれ以上の層にすることもできる。したがってホトクロミックな残基を有する高分子化合物を使用することもできる。このような高分子化合物は、あらかじめホトクロミック単位を有する単量体を製造してから重合反応に供して製造してもよいし、ホトクロミック化合物を公知の反応によって高分子化合物に結合してもよい(シーエムシー社発行、入江正浩、「光機能性高分子の合成と応用」(1984年)参照)。この場合、ホトクロミック残基は高分子の主鎖に組み込まれていてもよいし、側鎖に結合していてもよいが、光による可逆的構造変化が効率よく行われるという面からは、ホトクロミック残基は側鎖に結合している方がより好ましい。ホトクロミック残基を有する高分子化合物を与える基幹高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、ポリイミド樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリ(メタ)アクリル酸アミド、ポリ(L-グルタミン酸エステル)、ポリ(L-リジン)、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリスルホンなどを挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの基幹高分子化合物へのホトクロミック単位の導入率は、ホトクロミック単位1つ当りの分子量がホトクロミック単位を除いた値に換算して0から500までの範囲になるように設定することが望ましい。これ以上の値、言いかえるならば、これ以下の低い導入率では、光による所定の配向の付与が認められなくなる。次に、該液晶材料に用いられる液晶としては、従来知られているネマティック系、スメクティック系及びコレステリック系の液晶物質の中から任意のものを選ぶことができる。また、液晶物質としては低分子のみならず高分子のものも含まれることは言うまでもない。このような液晶物質は、例えばエー・ベキン(A. Bequin)他著、「モレキュラー・クリスタルズ・アンド・リキッド・クリスタルズ(Molecular Crystals and Liquid Crystals)」、第11

5巻、第1ページに記載されている。高分子液晶物質は、例えば、アドバンシズ・イン・ポリマー・サイエンス(Advances in Polymer Science)、第60/61巻(1984年)に掲載されている。これらの液晶物質は、単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

【0004】次に添付図面により本発明をさらに詳細に説明する。図1は本発明に用いる液晶材料の基本構造を示す断面図で、透明基板1の上にホトクロミック化合物層2を固定し、さらにこの上に液晶層3を積層し、かつ逸散や破損を防ぐために、この上をさらに基板4で被覆している。この基板は透明であっても不透明であってもよく、またその表面をホトクロミック化合物層、あるいは液晶を所定方向へホモジニアス配向あるいは垂直配向する作用をもつ分子層あるいは配向膜などで被覆したものを用いることができる。この液晶材料に透明基板側から反応光を斜めに入射すると、該基板上のホトクロミック分子はその分子配向に応じた反応率で構造変化を起こす結果、表面に異方性が生じる。異方的な表面と接した液晶層の配向はホモジニアスとなり、その配向軸は反応光光路の基板への投影方向と相関する。図2は斜め光による液晶配向法における配置図を示したものである。図中、Lを液晶材料の仮軸とし、反応光はKよりL上の点Pに斜めに入射する。反応光の基板への投影をMP、MPがLとなす角度を入射方位角 $\theta$ 、KPがLとなす角度を入射角 $\alpha$ とする。この入射角 $\alpha$ は $1^\circ \sim 89^\circ$ の値であればよいが、おおむね $55^\circ \sim 80^\circ$ 程度が望ましい。これより大きい角度であれば斜め照射の効果が発揮されにくいし、小さな角度であれば入射光効率が低下する。特にブルースター角以下であると入射光の直線偏光化が起こり好ましくない。ホモジニアス配向した液晶層は直交する偏光子の間で回転するとき、 $90^\circ$ の周期を持つ明暗を与える。液晶層の中にあらかじめ二色性色素を溶解すると、一枚の偏光子を介して色素の濃淡を見ることができる。この濃淡は $180^\circ$ の周期をもって現われる。二色性色素としては、例えば、松村尚武、「染\*

\*色工業」、第32巻、215ページ(1984)に記載されているものが用いられる。

【0005】

【発明の効果】従来の液晶材料の配向法としては、液晶をはさむ基板の拘束力により液晶をホモジニアス配向させる方法がとられ、配向軸は液晶セルの製作過程で決定される恒久的・かつ固定的なものである。したがって、配向の程度や配向方向はそのつど経験的に調節する他はなく、ましてや材料中で配向方向を微細に変えて複雑なパターンを得ることは不可能である。例えば電極を用いて電気的に得られるパターンも、その大きさがほぼ電極の大きさに限定され、しかも電場を取り去ればパターンは消滅するなど、利用範囲が限定されていた。本発明による反応光の斜め照射を用いた液晶材料の配向法は、既存の配向技術による液晶材料の限定された利用範囲を拡大するものである。すなわち、配向軸は反応光の入射方向によって任意に決定でき、配向の程度は入射光の広がりや強度を変えるなどの手段で容易に調節できる。さらに入射方位の異なる光を再照射することで再配向が可能である。光を用いるために非常に高い空間制御性をもって、光の集光サイズにほぼ等しい微細さで配向方向のそろったドメインを材料中に作り出すことができ、複雑なパターンを得ることも可能である。

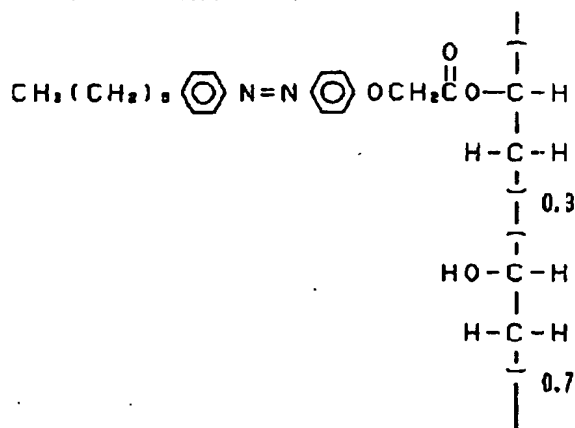
【0006】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例1

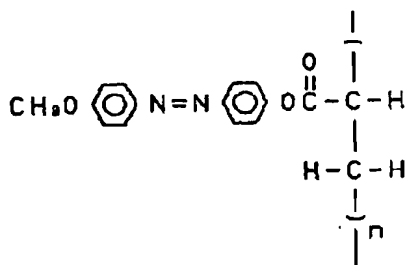
重合度500の完全ケン化ポリビニルアルコール、及び常法により製造した4-(4-ヘキシルフェニルアゾ)フェノキシアセチルクロリドをジメチルホルムアミド・ベンゼン混合溶媒中で数時間加熱し、約30重量%アゾベンゼン単位が導入された、式

【化1】

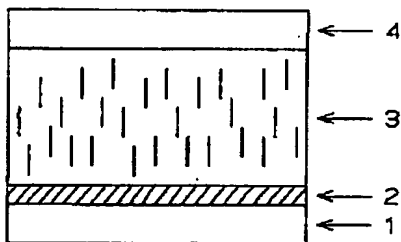


で示されるポリビニルアルコールを製造した。次に、洗 50 淨したガラス板上に、このポリビニルアルコールを、そ

【化2】

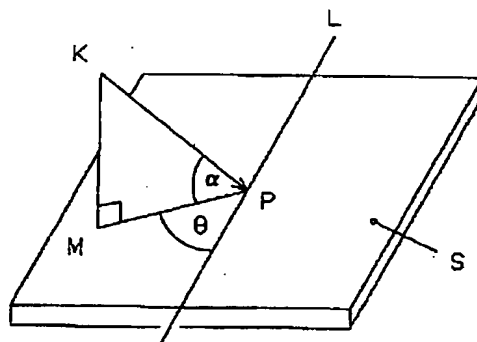


【图 1】

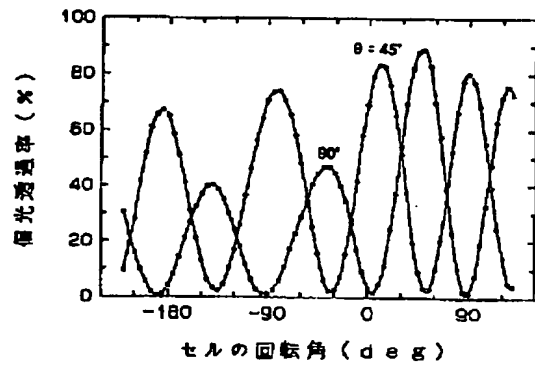


30 1 = 透明基板, 2 = ホトクロミック化合物層, 3 = 液晶層, 4 = 基板, S = 液晶材料, L = 材料 S の仮軸, P = 反応光の入射点, KP = 反応光の入射方向, MP = 反応光の基板への投影,  $\theta$  = 入射方位角,  $\alpha$  = 入射角。

【图2】



【図3】



【図4】

